

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-314134

(43)Date of publication of application : 10.11.2005

(51)Int.Cl.

C01G 25/00
B01D 53/94
B01J 23/63
F01N 3/10

(21)Application number : 2004-131646

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 27.04.2004

(72)Inventor : MIURA MASAhide

(54) METAL OXIDE PARTICLE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND EXHAUST GAS CLEANING CATALYST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide metal oxide particles having a plurality of useful properties in combination and useful for producing an exhaust gas cleaning catalyst; and to provide a method for producing the particles, and the exhaust gas cleaning catalyst for cleaning components in an exhaust gas.

SOLUTION: The metal oxide particles are composed of a center part 1 containing a ceria-zirconia solid solution in a relatively large amount and an outer skin part containing a second metal oxide such as ceria or zirconia in a relatively large amount. The method for producing the same is also provided. The exhaust gas cleaning catalyst is obtained from the metal oxide particles.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

A metallic oxide particle comprising:

The central part containing comparatively many Seria zirconia solid solutions.

An outer skin part containing comparatively many 2nd metallic oxide.

[Claim 2]

The metallic oxide particle according to claim 1 which said central part and said outer skin part become from two or more primary particles, respectively.

[Claim 3]

The metallic oxide particle according to claim 1 or 2 in which said 2nd metallic oxide is Seria.

[Claim 4]

The metallic oxide particle according to claim 1 or 2 in which said 2nd metallic oxide is zirconia.

[Claim 5]

The metallic oxide particle according to claim 3 or 4 in which said outer skin part contains further an oxide of at least one sort of metal chosen from a group which consists of alkaline-earth metals and rare earth.

[Claim 6]

An exhaust gas cleaning catalyst by which the metallic oxide particle according to any one of claims 1 to 5 comes to support the precious metals.

[Claim 7]

An exhaust gas cleaning catalyst by which the metallic oxide particle according to claim 3 comes to support platinum.

[Claim 8]

An exhaust gas cleaning catalyst by which the metallic oxide particle according to claim 4 comes to support rhodium.

[Claim 9]

Sol which contains at least a colloidal particle of the Seria zirconia solid solution and a colloidal particle of the 2nd metallic oxide which have an isoelectric point different, respectively is provided,

pH of said sol is brought close to an isoelectric point of a colloidal particle of said Seria zirconia solid solution rather than an isoelectric point of a colloidal particle of said 2nd metallic oxide, and a colloidal particle of said Seria zirconia solid solution is made to condense.

bringing pH of said sol close to an isoelectric point of a colloidal particle of said 2nd metallic oxide rather than an isoelectric point of a colloidal particle of said Seria zirconia solid solution, and making the circumference of a colloidal particle of said condensed Seria zirconia solid solution condense a colloidal particle of said 2nd metallic oxide – and
An obtained aggregate is dried and calcinated,

A manufacturing method of a metallic oxide particle characterized by comprising the following.

The central part containing comparatively many *****s and Seria zirconia solid solutions.

An outer skin part containing comparatively many 2nd metallic oxide.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

This invention relates to the exhaust gas cleaning catalyst manufactured from a metallic oxide particle, a manufacturing method for the same, and this metallic oxide particle.

[Background of the Invention]

[0002]

Although nitrogen oxides (NO_x), carbon monoxide (CO), hydrocarbon (HC), etc. are contained in the exhaust gas from internal-combustion engines, such as an automobile engine, these substances are removable according to the exhaust gas cleaning catalyst which can return NO_x , while oxidizing CO and HC. As a typical thing of an exhaust gas cleaning catalyst, the three way component catalyst etc. which made porous metal oxide carriers, such as gamma-alumina, support the precious metals, such as platinum (Pt), rhodium (Rh), and palladium (Pd), are known.

[0003]

Although this metallic-oxide carrier could be made from various materials, in order to obtain high surface area conventionally, it was common to have used alumina ($\text{aluminum}_2\text{O}_3$). However, in order to promote purification of exhaust gas in recent years using the chemical nature of a carrier, Using it is also proposed without combining other materials with various Seria (CeO_2), zirconia (ZrO_2), titanium (TiO_2), etc., combining alumina.

[0004]

For example, in order to absorb change of the oxygen density in exhaust gas and to heighten the exhaust gas cleaning capacity of a three way component catalyst, When the oxygen density in exhaust gas is high, occlusion of the oxygen is carried out, and using the material which has the oxygen occlusion ability (OSC ability) which emits oxygen when the oxygen density in exhaust gas is low as a carrier for an exhaust gas cleaning catalyst is performed. It is [which has OSC ability] Seria which is typical as a material.

[0005]

In order for oxidation of CO and HC and reduction of NO_x to advance efficiently by operation of a three way component catalyst, It is preferred to absorb change of the oxygen density in exhaust gas, and to maintain the oxygen density near theoretical air fuel ratio, since it is required for the air-fuel ratio of an internal-combustion engine to be theoretical air fuel ratio (SUTOIKI), in order that a three way component catalyst may demonstrate exhaust gas cleaning capacity. According to research in recent years, since compatibility of Seria with the precious metals it not only has OSC ability, but supported on it, especially platinum is strong, it is found out that the grain growth (sintering) of these precious metals can be controlled.

[0006]

Thus, although Seria has desirable character about use by an exhaust gas cleaning catalyst, it may not have the heat resistance needed in this use. Therefore, the method of intercrystallizing Seria and zirconia and improving heat resistance is developed (for example, the patent documents 1 and two references).

[0007]

[Patent documents 1] JP,10-194742,A

[Patent documents 2] JP,6-279027,A

[Description of the Invention]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0008]

Although it is known that the solid solution which Seria and zirconia mixed uniformly has good OSC ability and heat resistance, depending on this composite metal oxide, prevention from sintering of the precious metals, such as platinum by Seria, may fully be unable to be performed. That is, since both Seria and zirconia exist in the surface of this composite metal oxide, some precious metals are not at the Seria portion, and may be supported by the zirconia portion, therefore sintering may not be prevented.

[0009]

When the Seria zirconia solid solution is used, rhodium is disorderly supported on both Seria and zirconia, therefore a zirconia portion cannot be made to support it intensively, although it is known on the other hand that the rhodium supported by zirconia will demonstrate good catalyst performance.

[0010]

Therefore, the metallic oxide particle which can combine the OSC ability by the Seria zirconia solid solution, and the character of other metallic oxides like the prevention from sintering of the precious metals good in this invention, The manufacturing method of such a metallic oxide particle and the exhaust gas cleaning catalyst made from such a metallic oxide particle are provided.

[Means for Solving the Problem]

[0011]

A metallic oxide particle of this invention has the central part containing comparatively many Seria zirconia solid solutions and an outer skin part containing comparatively many 2nd metallic oxide, and especially the central part and an outer skin part consist of two or more primary particles, respectively.

[0012]

According to the metallic oxide particle of this invention, it can attain combining OSC ability by the Seria zirconia solid solution of the central part, and character of a metallic oxide of an outer skin part.

[0013]

Expression "it contains comparatively mostly" used about a metallic oxide which the central part and an outer skin part contain is used about a molar fraction based on the total number of mols of metal in each of the central part and an outer skin part. Therefore, for example, "the central part containing comparatively many Seria zirconia solid solutions", It means that a molar fraction of cerium (Ce) which constitutes the Seria zirconia solid solution in the central part, and a zirconium (Zr) is higher than a molar fraction of this cerium in an outer skin part, and a zirconium.

[0014]

In one mode of a metallic oxide particle of this invention, the 2nd metallic oxide is Seria.

[0015]

When according to this OSC ability can be provided by the Seria zirconia solid solution of the central part and this metallic oxide particle is made to support the precious metals, especially platinum, sintering of the precious metals can be prevented by Seria of an outer skin part.

[0016]

In one mode of a metallic oxide particle of this invention, the 2nd metallic oxide is zirconia.

[0017]

According to this, OSC ability can be provided by the Seria zirconia solid solution of the central part, and high heat resistance can be provided by zirconia of an outer skin part. When this metallic oxide particle is made to support rhodium, good catalyst performance can be provided with combination of zirconia of an outer skin part, and rhodium.

[0018]

In these metallic oxide particles containing comparatively many Seria or zirconia to an outer skin part, Based on the total number of mols of metal in a metallic oxide particle, molar fractions of cerium and a zirconium may be at least 85-mol %, especially at least 90-mol % and a twist, especially at least 95-mol% in total.

[0019]

In one mode of these metallic oxide particles included in an outer skin part comparatively mostly, Seria or zirconia. An outer skin part contains further an oxide of at least one sort of metal chosen from a group which consists of alkaline-earth metals and rare earth, especially yttrium oxide (Y_2O_3) besides Seria or zirconia.

[0020]

According to this, heat resistance and/or oxygen conductivity of an outer skin part are improved, and OSC ability by the Seria zirconia solid solution of the central part can be utilized good.

[0021]

As for an exhaust gas cleaning catalyst of this invention, a metallic oxide particle of this invention comes to support the

precious metals.

[0022]

According to the exhaust gas cleaning catalyst of this invention, it can have combining OSC ability by the Seria zirconia solid solution of the central part, and character of the precious metals supported by metallic oxide particle of an outer skin part.

[0023]

A metallic oxide particle of this invention whose 2nd metallic oxide is Seria comes to support platinum with one mode of an exhaust gas cleaning catalyst of this invention.

[0024]

According to this exhaust gas cleaning catalyst, OSC ability by the Seria zirconia solid solution of the central part and prevention from sintering of platinum by Seria of an outer skin part can be attained.

[0025]

A metallic oxide particle of this invention whose 2nd metallic oxide is zirconia comes to support rhodium with one mode of everything but an exhaust gas cleaning catalyst of this invention.

[0026]

According to this exhaust gas cleaning catalyst, a catalysis by combination of OSC ability by the Seria zirconia solid solution of the central part, high heat resistance by zirconia of an outer skin part, and zirconia of an outer skin part and rhodium can be attained.

[0027]

The central part containing comparatively many Seria zirconia solid solutions and the 2nd metallic oxide, A method of this invention of manufacturing a metallic oxide particle which has an outer skin part containing especially comparatively many Seria or zirconia, A colloidal particle and the 2nd metallic oxide of the Seria zirconia solid solution which have an isoelectric point different, respectively, Provide sol which contains especially a colloidal particle of Seria or zirconia at least, and pH of; sol, It brings close to an isoelectric point of a colloidal particle of the Seria zirconia solid solution rather than an isoelectric point of a colloidal particle of the 2nd metallic oxide, It brings within the limits of the isoelectric point**1.0 of a colloidal particle of the Seria zirconia solid solution, a twist, especially the isoelectric point**0.5 close especially, Make a colloidal particle of the Seria zirconia solid solution condense, and pH of; sol, It brings close to an isoelectric point of a colloidal particle of the 2nd metallic oxide rather than an isoelectric point of a colloidal particle of the Seria zirconia solid solution, Especially, the circumference of a colloidal particle of the isoelectric point**1.0 of a colloidal particle of the 2nd metallic oxide and the Seria zirconia solid solution which was close brought more nearly especially within the limits of the isoelectric point**0.5, and was condensed is made to condense a colloidal particle of the 2nd metallic oxide, and it includes drying and calcinating an aggregate; Obtained.

[0028]

According to a method of this invention, it has the central part containing comparatively many Seria zirconia solid solutions and an outer skin part containing comparatively many 2nd metallic oxide, and a metallic oxide particle which the central part and an outer skin part become from two or more primary particles, respectively can be obtained.

[0029]

A metallic oxide particle obtained by this method, With mean particle diameter below comparatively small less than particle diameter, for example, 10 micrometers, less than 5 micrometers, less than 1 micrometer, less than 500 nm, less than 200 nm, less than 100 nm, or 50 nm. It can have the structure which consists of the central part containing comparatively many Seria zirconia solid solutions and an outer skin part containing comparatively many 2nd metallic oxide. For example, when sol actually used as a raw material has the mean particle diameter which is about 5 nm, mean particle diameter of a metallic oxide particle compounded by a method of this invention is made to 50 nm or less.

[0030]

Here, terms "colloidal particle" are particles which have the metal combined with a metallic oxide or oxygen currently distributed in a fluid, especially water, and mean what generates a metallic oxide by removing and calcinating carrier fluid. Especially generally this the "colloidal particle" can obtain what is understood 1-1000 nm as what has a diameter of 1-500 nm, for example, has a diameter below less than 100 nm or 50 nm.

[0031]

Here, a term "sol" means a dispersed system which makes carrier fluid which is a fluid come to distribute a colloidal particle, and may be mentioned as a colloidal solution. Although it is common that it is water as for carrier fluid contained in sol, it can also contain organic dispersion media, such as alcohol and an acetylacetone, if needed.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0032]

This invention is explained using drawing 1 and 2. Drawing 1 and 2 are the sectional views of the metallic oxide particle of this invention here, respectively.

[0033]

As shown by this drawing 1, the metallic oxide particle of this invention is provided with the following.

The central part 1 containing comparatively many Seria zirconia solid solutions.

The outer skin part 2 containing comparatively many Seria or 2nd metallic oxide like zirconia.

Here, the central part and an outer skin part may consist of two or more primary particles (1a, 2a), respectively, as drawing 2 shows.

[0034]

This metallic oxide particle can have the mean particle diameter below less than 10 micrometers, less than 5 micrometers, less than 1 micrometer, less than 500 nm, less than 200 nm, less than 100 nm, or 50 nm, for example.

[0035]

The boundary between the central part 1 and the outer skin part 2 may not necessarily be clear here, and the presentation may appear as a portion which is changing gradually. The boundary parts of the central part 1 and the outer skin part 2 may be a mixture of the 1st metallic oxide and the 2nd metallic oxide, especially a solid solution. This may be discontinuous although it is shown by drawing 1 that the outer skin part 2 is continuation.

[0036]

When the central part and an outer skin part consist of two or more primary particles, respectively, these primary particles may correspond to the colloidal particle in the sol, when forming the metallic oxide particle of this invention from sol, and may not have having a clear boundary between each primary particle, either.

[0037]

In the metallic oxide particle of this invention, the Seria zirconia solid solution itself which has intention of obtaining by conventional technology is made into the central part of a metallic oxide particle, and Seria or the 2nd metallic oxide like zirconia is used as the outer skin part so that clearly from drawing 1.

[0038]

Metallic oxides arbitrary as the 2nd metallic oxide used about this invention can be chosen, and making it expose to the outer skin part of the metallic oxide particle considered as a request can choose as a desirable metallic oxide. A thing desirable as this 2nd metallic oxide as mentioned above is Seria or zirconia.

[0039]

The central part including the outer skin part containing the Seria zirconia solid solution and zirconia, or Seria can contain the metal chosen from the group which consists of metal, for example, alkaline-earth metals, and rare earth elements other than cerium (Ce) and a zirconium (Zr), especially yttrium (Y). The oxide of these alkaline-earth metals and a rare earth element, especially yttrium has the tendency to provide the heat resistance excellent in zirconia, Seria, and/or the Seria zirconia solid solution.

[0040]

To the metallic oxide particle of this invention, the exhaust gas cleaning catalyst of this invention can support and manufacture the precious metals like platinum, rhodium, and palladium.

[0041]

Although support of the precious metals to a metallic oxide particle can be performed using a publicly known method arbitrarily, water absorption support of the solution which contains the salt and/or complex salt of the precious metals, for example is carried out, and the method of drying and calcinating is mentioned. The holding amounts of the precious metals to a metallic oxide particle may be 0.01 to 5 mass %, especially 0.1 to 2 mass % to a metallic oxide particle.

[0042]

It can carry out the coat of the exhaust gas cleaning catalyst of this invention to a monolith carrier, for example, the honeycomb made from ceramics, and itself can not only be fabricated and used for it, but can use it for it.

[0043]

Although the metallic oxide particle of this invention can be manufactured by arbitrary methods, it can be manufactured especially by the method of this invention.

[0044]

Below, each process of the method of this this invention is explained.

[0045]

[Offer of mixed sol]

In the method of this invention, the sol which contains at least the colloidal particle of the colloidal particle of the Seria zirconia solid solution which has an isoelectric point different, respectively first, the 2nd metallic oxide especially Seria, or zirconia is provided.

[0046]

As concrete sol provided here, the substance which was able to obtain a metal alkoxide, acetylacetonate, acetate, a nitrate, etc. by hydrolyzing and condensing can be mentioned. alumina sol and zirconia -- sol and a titania -- sol and ceria -- sol like sol is a publicly known material, and can also obtain what is marketed.

[0047]

The sol containing the colloidal particle of the Seria zirconia solid solution can be obtained by the general method for obtaining the Seria zirconia solid solution. That is, hydrolysis and condensation can be made to be able to perform in the solution which contains ceric salt and zirconium salt, for example, this can be ripened, and the sol containing the colloidal particle of the Seria zirconia solid solution can be obtained. It is preferred to perform this aging with an elevated temperature and high voltage generally, for example, it can carry out over 72 hours at 120 °C in a resisting pressure container.

[0048]

The sol of the metallic oxide currently generally sold has an isoelectric point of the colloidal particle to contain, and pH which separated, the colloidal particle contained by it repels it electrostatically mutually, and he is trying to prevent condensation. That is, in the sol containing the colloidal particle which has an isoelectric point in the alkali side, it is stabilizing by making sol into acidity (acid stabilization sol). In the sol containing the colloidal particle which has an isoelectric point in the acidity side, it is stabilizing by making sol into alkalinity (alkali stabilization sol).

[0049]

The isoelectric point of this colloidal particle is not limited by the material like the oxide which constitutes particles itself, and can be arbitrarily set up here by the surface treatment of a colloidal particle, especially the surface treatment of the colloidal particle by an organic compound, etc. Therefore, the colloidal particle of the 2nd metallic oxide like the colloidal particle of the Seria zirconia solid solution used by the method of this invention and Seria, or zirconia can be arbitrarily chosen so that it may have pH suitable for this invention. For example, three or more, pH of the isoelectric point of these colloidal particles can choose four or more as separated five especially more nearly especially or more.

[0050]

Although the isoelectric point of a required colloidal particle can be obtained by arbitrary methods about operation of the method of this invention, it can measure, for example with electrophoresis light scattering measurement.

[0051]

The sol containing at least two kinds of colloidal particles which can be used by the method of this invention can be obtained by mixing especially different sol, although it can obtain by arbitrary methods. The mixture ratio of these colloidal particles can be arbitrarily determined depending on the character of the metallic oxide particle considered as a request.

[0052]

Alkaline-earth metals with preferred making it contain in a metallic oxide particle and an element like rare earth can be contained in metal salt not only as a colloidal particle, and can make sol contain them also as a nitrate in the method of this invention.

[0053]

[Condensation of the Seria zirconia solid solution]

pH of sol is brought close to the isoelectric point of the colloidal particle of the Seria zirconia solid solution rather than the isoelectric point of the colloidal particle of the 2nd metallic oxide, and the colloidal particle of the Seria zirconia solid solution is made to condense in the method of this invention next.

[0054]

As mentioned above, the sol which can generally be obtained has an isoelectric point of a colloidal particle, and pH which separated, and has positive or negative charge with a large colloidal particle by it, and it is made to have precipitate controlled by electrostatic operation. Therefore, in the sol containing the colloidal particle of the Seria zirconia solid solution, and the colloidal particle of the 2nd metallic oxide, If pH of sol is fluctuated to near the isoelectric point of the colloidal particle of the Seria zirconia solid solution, The F-potential of the colloidal particle of this Seria zirconia solid solution becomes small, electric rebounding between particles becomes small, and condensation of the colloidal particle of the Seria zirconia solid solution is promoted by it. Here, since pH of sol is comparatively separated from the isoelectric point of the colloidal particle of the 2nd metallic oxide, the colloidal particle of the 2nd metallic oxide has comparatively large F-potential, therefore condensation of the colloidal particle of the 2nd metallic oxide is controlled.

[0055]

If pH of sol is fluctuated so that the isoelectric point of the colloidal particle which you are going to make it condense may be passed when making a colloidal particle condense, When pH of sol passes this isoelectric point, the F-potential of this colloidal particle becomes zero, therefore condensation of this colloidal particle can be ensured.

[0056]

Regulation of pH of sol can be performed by adding arbitrary acid or alkali. For example, as acid, mineral acid, for example, nitric acid, chloride, etc. can be used, and an ammonia solution, sodium hydroxide, etc. can be used as alkali. Regulation of pH of sol can also be attained by only mixing two or more sorts of sol.

[0057]

The regulation of pH of this sol can add and attain acid or alkali to sol, measuring pH of sol with a pH meter. This measures the quantity of acid required for pH regulation, or alkali using the sol sampled beforehand, determines the quantity of the acid needed based on it for the whole sol, or alkali, and can attain it also by adding to the whole sol.

[0058]

[Condensation of the colloidal particle of the 2nd metallic oxide]

pH of sol is brought close to the isoelectric point of the colloidal particle of the 2nd metallic oxide rather than the isoelectric point of the colloidal particle of the Seria zirconia solid solution, and the circumference of the colloidal particle of the condensed Seria zirconia solid solution is made to condense the colloidal particle of the 2nd metallic oxide in the method of this this invention next.

[0059]

Thus, if pH of the sol containing the colloidal particle of the condensed Seria zirconia solid solution is fluctuated to Seria or near the isoelectric point of the colloidal particle of the 2nd metallic oxide like zirconia, The F-potential of the colloidal particle of the 2nd metallic oxide becomes small, electric rebounding between particles becomes small, and condensation of the colloidal particle of the 2nd metallic oxide is promoted by it. Here, since pH of sol is comparatively separated from the isoelectric point of the colloidal particle of the Seria zirconia solid solution, condensation of the colloidal particle of the Seria zirconia solid solution is controlled, and the colloidal particle of the 2nd metallic oxide deposits on the circumference of the colloidal particle of the Seria zirconia solid solution.

[0060]

About regulation of pH of sol, it is the same as that of the case of condensation of the above-mentioned Seria zirconia solid solution.

[0061]

[Desiccation and calcination of an aggregate]

By drying and calcinating the floc produced by performing it above, the metallic oxide particle which has the central part containing comparatively many Seria zirconia solid solutions and an outer skin part containing comparatively many 2nd metallic oxide, and the central part and an outer skin part become from two or more primary particles, respectively is obtained.

[0062]

This which can perform removal and desiccation of carrier fluid from sol at arbitrary methods and arbitrary temperature puts sol into 120 ° oven, and can attain it. Thus, the raw material which was able to obtain carrier fluid from sol by removing and drying can be calcinated, and a metallic oxide particle can be obtained. This calcination can be performed at the temperature generally used in metallic-oxide composition, for example, the temperature of 500-1100 °.

[0063]

Hereafter, although this invention is further explained based on an example, this invention is not limited to these.

[Example]

[0064]

The pH meter was used and measurement of pH of the sol in the following experiments was performed by immersing a pH meter electrode in sol directly.

[0065]

[Example 1]

The central part contains comparatively many Seria zirconia solid solutions, and an outer skin part obtains the metallic oxide particle containing comparatively many Seria and yttrium oxide (yttria), and platinum is supported with this example to this.

[0066]

Cerium ammonium nitrate, and a oxyzirconium nitrate and dihydrate were dissolved in distilled water, as the weight ratio

of Seria (CeO_2) and zirconia (ZrO_2) was set to 60:40, and a 0.5-mol mixed water solution was obtained. In the resisting pressure container, this mixed solution was ripened over 72 hours at 120 **, and the sol containing the colloidal particle of the Seria zirconia solid solution was obtained.

[0067]

Then, the acid stabilization sol containing the colloidal particle (isoelectric point pH8.2) of this Seria zirconia solid solution, alkali stabilization ceria – sol (isoelectric point pH4.0) and alkali stabilization yttria (Y_2O_3) sol are mixed, and it was made for the weight ratio of Seria, the Seria zirconia solid solution, and yttria to be set to 58:38:4. Agitating, ammonia (NH_3) solution was dropped at this mixed sol, pH was set to ten, and the Seria zirconia solid solution was made to condense. Then, agitating, nitric acid (HNO_3) solution was dropped at this mixed sol, pH was set to 3.0, and Seria and yttria were made to condense. The dry matter obtained by drying this solution over 24 hours at 120 ** was calcinated over 5 hours at 700 **, and the metallic oxide particle was obtained.

[0068]

Thus, make the obtained metallic oxide particle into weight, and 6 times as much distilled water was made to distribute it, and as platinum became 1.0 % of the weight to the metallic oxide particle, it added the dinitrodiammine platinum solution, and it agitated over 1 hour. Moisture was dried at 120 more ** and it calcinated over 2 hours at 500 **. The acquired catalyst was fabricated to the pellet type of 1 mm square, and it used for the quality assessment.

[0069]

[Example 2]

The central part contains comparatively many Seria zirconia solid solutions, and an outer skin part obtains the metallic oxide particle containing comparatively many zirconia and yttrias, and rhodium is supported with this example to this.

[0070]

The sol which contains the colloidal particle of the Seria zirconia solid solution like an example was obtained.

[0071]

Then, the acid stabilization sol containing the colloidal particle (isoelectric point pH8.2) of this Seria zirconia solid solution, alkali stabilized zirconia sol (isoelectric point pH3.5) and alkali stabilization yttria – sol is mixed and it was made for the weight ratio of zirconia, the Seria zirconia solid solution, and yttria to be set to 58:38:4. Agitating, the aqueous ammonia solution was dropped at this mixed sol, pH was set to ten, and the Seria zirconia solid solution was made to condense. Then, agitating, the nitric acid solution was dropped at this mixed sol, pH was set to 3.0, and zirconia and yttria were made to condense. The dry matter obtained by drying this solution over 24 hours at 120 ** was calcinated over 5 hours at 700 **, and the metallic oxide particle was obtained.

[0072]

Thus, make the obtained metallic oxide particle into weight, and 6 times as much distilled water was made to distribute it, and as rhodium became 0.5 % of the weight to the metallic oxide particle, it added the nitric acid rhodium solution, and it agitated over 1 hour. Moisture was dried at 120 more ** and it calcinated over 2 hours at 500 **. The acquired catalyst was fabricated to the pellet type of 1 mm square, and it used for the quality assessment.

[0073]

[Comparative example 1]

Platinum is supported with this example to the zirconia powder which added yttria.

[0074]

To the zirconia powder (yttria content is 3 % of the weight) which added yttria, platinum was supported like Example 1. The acquired catalyst was fabricated to the pellet type of 1 mm square, and it used for the quality assessment.

[0075]

[Comparative example 2]

Rhodium is supported with this example to zirconia powder.

[0076]

To zirconia powder, rhodium was supported like Example 2. The acquired catalyst was fabricated to the pellet type of 1 mm square, and it used for the quality assessment.

[0077]

[Comparative example 3]

Platinum is supported with this example to ceria powder.

[0078]

To ceria powder, platinum was supported like Example 1. The acquired catalyst was fabricated to the pellet type of 1 mm square, and it used for the quality assessment.

[0079]

[Comparative example 4]

Rhodium is supported with this example to ceria powder.

[0080]

To ceria powder, rhodium was supported like Example 2. The acquired catalyst was fabricated to the pellet type of 1 mm square, and it used for the quality assessment.

[0081]

[Comparative example 5]

The metallic oxide particle which consists of a Seria zirconia yttria solid solution is obtained, and platinum is supported with this example to this.

[0082]

In addition, it agitated and cerium ammonium nitrate, oxyzirconium nitrate dihydrate, and nitric acid yttrium were dissolved in distilled water so that the weight ratio of Seria, zirconia, and yttria might be set to 58:38:4. Agitating, the aqueous ammonia solution was dropped at this solution, pH was set to nine, and the precipitate was produced. This solution was dried and calcinated like Example 1, and the metallic oxide particle was obtained.

[0083]

Thus, the obtained metallic oxide particle was made to support platinum like Example 1. The acquired catalyst was fabricated to the pellet type of 1 mm square, and it used for the quality assessment.

[0084]

[Comparative example 6]

The metallic oxide particle which consists of a Seria zirconia yttria solid solution is obtained, and rhodium is supported with this example to this.

[0085]

The metallic oxide particle which consists of a Seria zirconia yttria solid solution like the comparative example 5 was obtained. This metallic oxide particle was made to support rhodium like Example 2. The acquired catalyst was fabricated to the pellet type of 1 mm square, and it used for the quality assessment.

[0086]

[Comparative example 7]

The central part contains comparatively many zirconia, and an outer skin part obtains the metallic oxide particle containing comparatively many Seria and yttrias, and platinum is supported with this example to this.

[0087]

acid stabilized zirconia sol (isoelectric point pH8.5) and alkaline stabilization ceria — sol (isoelectric point pH3.5) and alkali stabilization yttria (Y_2O_3) sol are mixed, and it was made for the weight ratio of Seria, zirconia, and yttria to be set to 58:38:4. Agitating, the aqueous ammonia solution was dropped at this mixed sol, pH was set to ten, and zirconia was made to condense. Then, agitating, the nitric acid solution was dropped at this mixed sol, pH was set to 3.0, and Seria and yttria were made to condense. This solution was dried and calcinated like Example 1, and the metallic oxide particle was obtained.

[0088]

Thus, the obtained metallic oxide particle was made to support platinum like Example 1. The acquired catalyst was fabricated to the pellet type of 1 mm square, and it used for the quality assessment.

[0089]

[Catalyst performance evaluation]

Rich gas and lean gas of the presentation of Table 1 were changed for every minute, and durability was performed over 5 hours at 1,000 **. Temperature up of these gases was carried out to the catalyst which performed durability, changing rich gas and lean gas of a presentation of Table 1 at 1 Hz, and the temperature (HC-T50) from which the purifying rate of HC (hydrocarbon) will be 50% was investigated. CO (2%) and O₂ (1%) were changed at intervals of 1 minute, and OSC ability (oxygen storage capacity) (O₂mmol / carrier - g) was computed from the CO₂ yield when circulating CO. Specific surface area (SSA) was measured using the BET one point method for BET method. It asked for the platinum particle diameter of these catalysts with CO pulse adsorption process in -80 **. The obtained result is shown in Table 2.

[0090]

[Table 1]

表 1 : ガス組成

	N ₂ (%)	CO ₂ (%)	NO (ppm)	CO (%)	C ₃ H ₆ (ppmC)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)
リッチガス	バランス	10	2200	2.80	2500	0.27	0.77	10
リーンガス	バランス	10	2200	0.81	2500	0	1.7	10

[0091]

[Table 2]

表 2 : 1000°C リッチ/リーン耐久後の触媒性能

	触媒担体	貴金属	HC-T50 (°C)	OSC※1	SSA[m ² /g]	Pt粒子径[nm]
実施例1	外皮部 (Ce, Y)O _x - 中心部 (Ce, Zr)O _x	Pt	238	0.42	28	7
実施例2	外皮部 (Zr, Y)O _x - 中心部 (Ce, Zr)O ₂	Rh	256	0.38	27	—
比較例1	(Zr, Y)O _x	Pt	294	0.00	23	18
比較例2	ZrO ₂	Rh	276	0.00	28	—
比較例3	CeO ₂	Pt	302	0.02	12	23
比較例4	CeO ₂	Rh	354	0.05	9	—
比較例5	(Ce, Zr, Y)O _x	Pt	272	0.31	27	16
比較例6	(Ce, Zr, Y)O _x	Rh	351	0.29	27	—
比較例7	外皮部 (Ce, Y)O _x - 中心部 ZrO ₂	Pt	251	0.30	26	12

※OSC単位 : O₂-mmol/担体-g

[0092]

It has activity low [the catalyst of Examples 1 and 2] HC-T50 temperature as compared with the catalyst of the comparative examples 1-7 which have the same precious metals namely, comparatively high also at low temperature so that clearly from Table 2. In the catalyst of Examples 1 and 2 of this invention, it has the large OSC ability by the Seria zirconia solid solution in spite of existence of Seria of an outer skin part as it is a measurement result of :OSC ability considered that this originates in the profits of following this inventions and is shown. In the catalyst of Examples 1 and 2 of this invention, large specific surface area as shown by the Seria zirconia solid solution or the carrier (the comparative examples 1 and 2, and 5-7) of zirconia is maintained as it is a measurement result of specific surface area and is shown. When Seria mainly exists in an outer skin part, with the catalyst of Example 1 of this invention, the twist has also prevented sintering of platinum good by the Seria zirconia solid solution (comparative example 5), as shown by Pt particle diameter. It has HC-T50 temperature also with a low twist by the Cellier zirconia solid solution (comparative example 6) which has the good catalyst performance by the rhodium supported by zirconia, therefore is supporting rhodium with the catalyst of Example 2.

[Brief Description of the Drawings]

[0093]

[Drawing 1] It is a sectional view showing one mode of the metallic oxide particle of this invention.

[Drawing 2] It is a sectional view showing other modes of the metallic oxide particle of this invention.

[Description of Notations]

[0094]

1 - Central part

- 1a – Primary particles which constitute the central part
- 2 – Outer skin part
- 2a – Primary particles which constitute an outer skin part

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[0093]

[Drawing 1]It is a sectional view showing one mode of the metallic oxide particle of this invention.

[Drawing 2]It is a sectional view showing other modes of the metallic oxide particle of this invention.

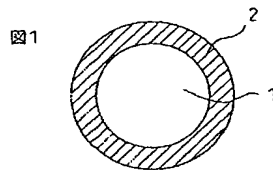
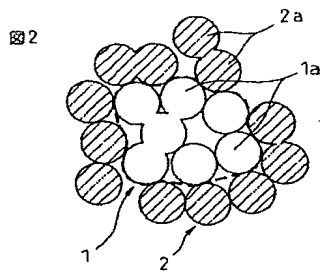
[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1][Drawing 2]

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-314134

(P2005-314134A)

(43) 公開日 平成17年11月10日(2005. 11. 10)

(51) Int. Cl. ⁷

C O 1 G 25/00

B O 1 D 53/94

B O 1 J 23/63

F O 1 N 3/10

F I

C O 1 G 25/00

F O 1 N 3/10

B O 1 J 23/56

B O 1 D 53/36

Z A B

A

3 O 1 A

1 O 4 A

テーマコード (参考)

3 G O 9 1

4 D O 4 8

4 G O 4 8

4 G O 6 9

4 G 1 6 9

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願2004-131646 (P2004-131646)

(22) 出願日

平成16年4月27日 (2004. 4. 27)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(74) 代理人 100099759

弁理士 青木 篤

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬

(74) 代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

(74) 代理人 100123593

弁理士 関根 宣夫

(74) 代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

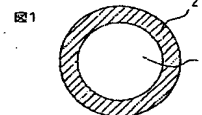
(54) 【発明の名称】 金属酸化物粒子及びその製造方法、並びに排ガス浄化触媒

(57) 【要約】

【課題】 排ガス浄化触媒の製造において有用な複数の性質を組み合わせる有する金属酸化物粒子及びその製造方法、並びに排ガス中の成分を浄化するための排ガス浄化触媒を提供する。

【解決手段】 セリアージルコニア固溶体を比較的多く含む中心部1と、セリア又はジルコニアのような第2の金属酸化物を比較的多く含む外皮部2とを有する金属酸化物粒子、及びその製造方法、並びにこの金属酸化物粒子から得られる排ガス浄化触媒とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

セリアージルコニア固溶体を比較的多く含む中心部と、第2の金属酸化物を比較的多く含む外皮部とを有する、金属酸化物粒子。

【請求項2】

前記中心部と前記外皮部とがそれぞれ複数の一次粒子からなる、請求項1に記載の金属酸化物粒子。

【請求項3】

前記第2の金属酸化物がセリアである、請求項1又は2に記載の金属酸化物粒子。

【請求項4】

前記第2の金属酸化物がジルコニアである、請求項1又は2に記載の金属酸化物粒子。

【請求項5】

前記外皮部が、アルカリ土類金属及び希土類からなる群より選択される少なくとも1種の金属の酸化物を更に含む、請求項3又は4に記載の金属酸化物粒子。

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載の金属酸化物粒子に貴金属が担持されてなる、排ガス浄化触媒。

【請求項7】

請求項3に記載の金属酸化物粒子に白金が担持されてなる、排ガス浄化触媒。

【請求項8】

請求項4に記載の金属酸化物粒子にロジウムが担持されてなる、排ガス浄化触媒。

【請求項9】

それぞれ異なる等電点を有するセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子と第2の金属酸化物のコロイド粒子とを少なくとも含有するゾルを提供し、

前記ゾルのpHを、前記第2の金属酸化物のコロイド粒子の等電点よりも前記セリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の等電点に近づけて、前記セリアージルコニア固溶体のコロイド粒子を凝集させ、

前記ゾルのpHを、前記セリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の等電点よりも前記第2の金属酸化物のコロイド粒子の等電点に近づけて、凝集した前記セリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の周囲に、前記第2の金属酸化物のコロイド粒子を凝集させ、そして

得られた凝集物を乾燥及び焼成すること、

を含む、セリアージルコニア固溶体を比較的多く含む中心部と、第2の金属酸化物を比較的多く含む外皮部とを有する金属酸化物粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属酸化物粒子及びその製造方法、並びにこの金属酸化物粒子から製造される排ガス浄化触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車エンジン等の内燃機関からの排ガス中には、窒素酸化物(NO_x)、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)等が含まれるが、これらの物質は、 CO 及び HC を酸化すると同時に、 NO_x を還元できる排ガス浄化触媒によって除去できる。排ガス浄化触媒の代表的なものとしては、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)等の貴金属をγ-アルミナ等の多孔質金属酸化物担体に担持させた三元触媒などが知られている。

【0003】

この金属酸化物担体は様々な材料で作ることができるが、従来は高表面積を得るためにアルミナ(Al_2O_3)を使用することが一般的であった。しかしながら近年では、担体の化学的性質を利用して排ガスの浄化を促進するために、セリア(CeO_2)、ジルコニア

(ZrO_2)、チタン(TiO_2)などの様々な他の材料を、アルミナと組み合わせて又は組み合わせないで、使用することも提案されている。

【0004】

例えば、排ガス中の酸素濃度の変動を吸収して三元触媒の排ガス浄化能力を高めるために、排ガス中の酸素濃度が高いときに酸素を吸蔵し、排ガス中の酸素濃度が低いときに酸素を放出する酸素吸蔵能(OSC能)を有する材料を、排ガス浄化触媒のための担体として用いることが行われている。OSC能を有する材料として代表的なものはセリアである。

【0005】

三元触媒の作用によってCO及びHCの酸化と、 NO_x の還元とが効率的に進行するためには、内燃機関の空燃比が理論空燃比(ストイキ)であることが必要であるので、排ガス中の酸素濃度の変動を吸収して理論空燃比付近の酸素濃度を維持することは、三元触媒が排ガス浄化能力を発揮するために好ましい。更に近年の研究によれば、セリアはOSC能を有するだけでなく、その上に担持される貴金属、特に白金との親和性が強いために、この貴金属の粒成長(シンタリング)を抑制できることが見出されている。

【0006】

このように、セリアは排ガス浄化触媒での使用に関して好ましい性質を有するが、この用途において必要とされる耐熱性を有さないことがある。従って、セリア及びジルコニアを固溶体化して耐熱性を高める方法が開発されている(例えば、特許文献1及び2参照)。

【0007】

【特許文献1】特開平10-194742号公報

【特許文献2】特開平6-279027号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

セリアとジルコニアが均一に混合した固溶体は良好なOSC能及び耐熱性を有することが知られているが、この複合金属酸化物によってはセリアによる白金等の貴金属のシンタリング防止を充分に行えないことがある。すなわち、この複合金属酸化物の表面にはセリア及びジルコニアの両者が存在するので、一部の貴金属はセリア部分ではなくジルコニア部分に担持され、従ってシンタリングが防止されないことがある。

【0009】

他方で、ジルコニアに担持されたロジウムは良好な触媒性能を発揮することが知られているが、セリア-ジルコニア固溶体を用いた場合には、ロジウムはセリア及びジルコニアの両者の上に無秩序に担持され、従ってジルコニア部分に集中的に担持させることができない。

【0010】

従って本発明では、セリア-ジルコニア固溶体によるOSC能と、貴金属のシンタリング防止のような他の金属酸化物の性質とを良好に組み合わせることができる金属酸化物粒子、このような金属酸化物粒子の製造方法、及びこのような金属酸化物粒子から作られる排ガス浄化触媒を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の金属酸化物粒子は、セリア-ジルコニア固溶体を比較的多く含む中心部と、第2の金属酸化物を比較的多く含む外皮部とを有し、特に中心部と外皮部とがそれぞれ複数の一次粒子からなる。

【0012】

本発明の金属酸化物粒子によれば、中心部のセリア-ジルコニア固溶体によるOSC能と、外皮部の金属酸化物の性質とを組み合わせることで達成できる。

【0013】

尚、中心部と外皮部が含む金属酸化物に関して使用される表現「比較的多く含む」は、中心部と外皮部のそれぞれにおける金属の全モル数に基づくモル分率に関して使用している。従って例えば「セリアージルコニア固溶体を比較的多く含む中心部」は、中心部におけるセリアージルコニア固溶体を構成するセリウム (Ce) 及びジルコニウム (Zr) のモル分率が、外皮部におけるこのセリウム及びジルコニウムのモル分率よりも高いことを意味している。

【0014】

本発明の金属酸化物粒子の1つの態様では、第2の金属酸化物がセリアである。

【0015】

これによれば、中心部のセリアージルコニア固溶体によってOSC能を提供でき、また貴金属、特に白金をこの金属酸化物粒子に担持させたときに、外皮部のセリアによって貴金属のシンタリングを防止できる。

【0016】

本発明の金属酸化物粒子の1つの態様では、第2の金属酸化物がジルコニアである。

【0017】

これによれば、中心部のセリアージルコニア固溶体によってOSC能を提供することができ、また外皮部のジルコニアによって高耐熱性を提供できる。また更に、ロジウムをこの金属酸化物粒子に担持させたときに、外皮部のジルコニアとロジウムとの組み合わせによって良好な触媒性能を提供できる。

【0018】

尚、セリア又はジルコニアを外皮部に比較的多く含むこれらの金属酸化物粒子においては、金属酸化物粒子中の金属の全モル数に基づいて、セリウムとジルコニウムのモル分率が合計で、少なくとも85mol%、特に少なくとも90mol%、より特に少なくとも95mol%であってよい。

【0019】

セリア又はジルコニアを外皮部に比較的多く含むこれらの金属酸化物粒子の1つの態様では、外皮部が、セリア又はジルコニアの他に、アルカリ土類金属及び希土類からなる群より選択される少なくとも1種の金属の酸化物、特に酸化イットリウム (Y_2O_3) を更に含む。

【0020】

これによれば、外皮部の耐熱性及び／又は酸素伝導性が改良され、中心部のセリアージルコニア固溶体によるOSC能を良好に活用できる。

【0021】

本発明の排ガス浄化触媒は、本発明の金属酸化物粒子に貴金属が担持されてなる。

【0022】

本発明の排ガス浄化触媒によれば、中心部のセリアージルコニア固溶体によるOSC能と、外皮部の金属酸化物粒子に担持された貴金属の性質とを組み合わせることで有することができる。

【0023】

本発明の排ガス浄化触媒の1つの態様では、第2の金属酸化物がセリアである本発明の金属酸化物粒子に白金が担持されてなる。

【0024】

この排ガス浄化触媒によれば、中心部のセリアージルコニア固溶体によるOSC能と、外皮部のセリアによる白金のシンタリング防止とを達成できる。

【0025】

本発明の排ガス浄化触媒の他の1つの態様では、第2の金属酸化物がジルコニアである本発明の金属酸化物粒子にロジウムが担持されてなる。

【0026】

この排ガス浄化触媒によれば、中心部のセリアージルコニア固溶体によるOSC能と、外皮部のジルコニアによる高耐熱性と、外皮部のジルコニアとロジウムとの組み合わせに

よる触媒作用とを達成できる。

【0027】

セリアージルコニア固溶体を比較的多く含む中心部と、第2の金属酸化物、特にセリア又はジルコニアを比較的多く含む外皮部とを有する金属酸化物粒子を製造する本発明の方法は、それぞれ異なる等電点を有するセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子と第2の金属酸化物、特にセリア又はジルコニアのコロイド粒子とを少なくとも含有するゾルを提供し；ゾルのpHを、第2の金属酸化物のコロイド粒子の等電点よりもセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の等電点に近づけて、特にセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の等電点 ± 1.0 、より特に等電点 ± 0.5 の範囲内まで近づけて、セリアージルコニア固溶体のコロイド粒子を凝集させ；ゾルのpHを、セリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の等電点よりも第2の金属酸化物のコロイド粒子の等電点に近づけて、特に第2の金属酸化物のコロイド粒子の等電点 ± 1.0 、より特に等電点 ± 0.5 の範囲内まで近づけて、凝集したセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の周囲に、第2の金属酸化物のコロイド粒子を凝集させ、そして；得られた凝集物を乾燥及び焼成することを含む。

【0028】

本発明の方法によれば、セリアージルコニア固溶体を比較的多く含む中心部と、第2の金属酸化物を比較的多く含む外皮部とを有し、中心部と外皮部とがそれぞれ複数の一次粒子からなる金属酸化物粒子を得ることができる。

【0029】

この方法によって得られる金属酸化物粒子は、比較的小さい粒径、例えば $10\mu\text{m}$ 未満、 $5\mu\text{m}$ 未満、 $1\mu\text{m}$ 未満、 500nm 未満、 200nm 未満、 100nm 未満、又は 50nm 未満の平均粒子径で、セリアージルコニア固溶体を比較的多く含む中心部と、第2の金属酸化物を比較的多く含む外皮部とからなる構造を有することができる。例えば実際に原料として用いたゾルが 5nm 程度の平均粒子径を有する場合、本発明の方法によって合成された金属酸化物粒子の平均粒子径は 50nm 以下にできる。

【0030】

ここで、用語「コロイド粒子」は、液体、特に水に分散している金属酸化物又は酸素に結合した金属を有する粒子であって、分散媒を除去し、焼成することによって金属酸化物を生成するものを意味している。この「コロイド粒子」は、一般には $1\sim 1000\text{nm}$ 、特に $1\sim 500\text{nm}$ の直径を有するものとして理解され、例えば 100nm 未満又は 50nm 未満の直径を有するものを入手できる。

【0031】

またここで、用語「ゾル」は、コロイド粒子を液体である分散媒に分散させてなる分散系を意味し、コロイド溶液として言及されることもある。ゾルに含まれる分散媒は、水であることが一般的であるが、必要に応じてアルコール、アセチルアセトン等の有機分散媒を含むこともできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

本発明について図1及び2を用いて説明する。ここで図1及び2は、それぞれ本発明の金属酸化物粒子の断面図である。

【0033】

この図1で示されるように、本発明の金属酸化物粒子は、セリアージルコニア固溶体を比較的多く含む中心部1と、セリア又はジルコニアのような第2の金属酸化物を比較的多く含む外皮部2とを有する。ここで、中心部と外皮部は、図2で示すように、それぞれ複数の一次粒子(1a, 2a)からなっているもよい。

【0034】

この金属酸化物粒子は、例えば $10\mu\text{m}$ 未満、 $5\mu\text{m}$ 未満、 $1\mu\text{m}$ 未満、 500nm 未満、 200nm 未満、 100nm 未満、又は 50nm 未満の平均粒子径を有することができる。

【0035】

ここで中心部1と外皮部2との境界は必ずしも明確なものではなく、組成が徐々に変化している部分として現れていてもよい。また、中心部1と外皮部2との境界部が第1の金属酸化物と第2の金属酸化物との混合物、特に固溶体であってもよい。尚、図1では外皮部2が連続であるように示されているが、これは不連続であってもよい。

【0036】

中心部と外皮部とがそれぞれ複数の一次粒子からなっている場合、これらの一次粒子は、本発明の金属酸化物粒子をゾルから形成する場合にはそのゾル中のコロイド粒子に対応するものであり、それぞれの一次粒子の間に明確な境界を有することも有さないこともある。

【0037】

図1から明らかなように、本発明の金属酸化物粒子では、従来技術で得ることを意図しているセリアージルコニア固溶体自体を金属酸化物粒子の中心部とし、その外皮部としてセリア又はジルコニアのような第2の金属酸化物を用いている。

【0038】

本発明に関して使用される第2の金属酸化物としては任意の金属酸化物を選択することができ、所望とされる金属酸化物粒子の外皮部に露出させることが好ましい金属酸化物として選択できる。上述のようにこの第2の金属酸化物として好ましいものはセリア又はジルコニアである。

【0039】

セリアージルコニア固溶体を含む外皮部、並びにジルコニア又はセリアを含む中心部は、セリウム(Ce)及びジルコニウム(Zr)以外の金属、例えばアルカリ土類金属及び希土類元素からなる群より選択される金属、特にイットリウム(Y)を含むことができる。これらのアルカリ土類金属及び希土類元素、特にイットリウムの酸化物は、ジルコニア、セリア及び／又はセリアージルコニア固溶体に優れた耐熱性を提供する傾向がある。

【0040】

本発明の排ガス浄化触媒は本発明の金属酸化物粒子に、白金、ロジウム、パラジウムのような貴金属を担持して製造できる。

【0041】

金属酸化物粒子への貴金属の担持は、公知の方法を任意に使用して行うことができるが、例えば貴金属の塩及び／又は錯塩を含有する溶液を吸水担持し、乾燥及び焼成する方法が挙げられる。金属酸化物粒子への貴金属の担持量は、金属酸化物粒子に対して0.01～5質量%、特に0.1～2質量%であってよい。

【0042】

本発明の排ガス浄化触媒は、それ自体を成形して用いるだけでなく、モノリス担体、例えばセラミックス製ハニカムにコートして用いることもできる。

【0043】

本発明の金属酸化物粒子は、任意の方法で製造できるが、特に本発明の方法によって製造できる。

【0044】

以下ではこの本発明の方法の各工程について説明する。

【0045】

〔混合ゾルの提供〕

この本発明の方法では、始めに、それぞれ異なる等電点を有するセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子と第2の金属酸化物、特にセリア又はジルコニアのコロイド粒子とを少なくとも含有するゾルを提供する。

【0046】

ここで提供される具体的なゾルとしては、金属のアルコキシド、アセチルアセトナート、酢酸塩、及び硝酸塩などを加水分解及び縮合して得られた物質を挙げることができる。アルミナゾル、ジルコニアゾル、チタニアゾル及びセリアゾルのようなゾルは、公知の材料であり、市販されているものを入手することもできる。

【0047】

セリアージルコニア固溶体のコロイド粒子を含有するゾルは、セリアージルコニア固溶体を得るための一般的な方法で得ることができる。すなわち、例えばセリウム塩とジルコニウム塩とを含有する溶液において加水分解及び縮合を行わせ、これを熟成させ、セリアージルコニア固溶体のコロイド粒子を含有するゾルを得ることができる。この熟成は一般に高温及び高圧で行うことが好ましく、例えば耐圧容器内において120℃で72時間にわたって行うことができる。

【0048】

一般に販売されている金属酸化物のゾルは、含有されるコロイド粒子の等電点と離れたpHを有し、それによって含有されるコロイド粒子が互いに静電的に反発して凝集を防ぐようにされている。すなわち等電点がアルカリ側にあるコロイド粒子を含有するゾルでは、ゾルを酸性にすることによって安定化している（酸性安定化ゾル）。また等電点が酸性側にあるコロイド粒子を含有するゾルでは、ゾルをアルカリ性にすることによって安定化している（アルカリ安定化ゾル）。

【0049】

ここでこのコロイド粒子の等電点は粒子を構成する酸化物のような材料自体によって限定されるものではなく、コロイド粒子の表面改質、特に有機化合物によるコロイド粒子の表面改質などによって任意に設定できるものである。従って本発明の方法で用いるセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子、及びセリア又はジルコニアのような第2の金属酸化物のコロイド粒子は、本発明のために適切なpHを有するように任意に選択できる。例えば、これらのコロイド粒子の等電点のpHが、3以上、特に4以上、より特に5以上離れているように選択できる。

【0050】

本発明の方法の実施に関して必要なコロイド粒子の等電点は、任意の方法によって得ることができるが、例えば電気泳動光散乱法で測定できる。

【0051】

本発明の方法で使用できる少なくとも2種類のコロイド粒子を含有するゾルは、任意の方法で得ることができるが、特に異なるゾルを混合することによって得ることができる。またこれらのコロイド粒子の混合比は、所望とされる金属酸化物粒子の性質に依存して任意に決定できる。

【0052】

本発明の方法において、金属酸化物粒子に含ませることが好ましいアルカリ土類金属及び希土類のような元素は、コロイド粒子としてだけではなく、金属塩、例えば硝酸塩としても、ゾルに含有させることができる。

【0053】

〔セリアージルコニア固溶体の凝集〕

この本発明の方法では、次に、ゾルのpHを、第2の金属酸化物のコロイド粒子の等電点よりもセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の等電点に近づけて、セリアージルコニア固溶体のコロイド粒子を凝集させる。

【0054】

上述のように、一般に入手できるゾルは、コロイド粒子の等電点と離れたpHを有し、それによってコロイド粒子が大きい正又は負の電荷を有し、静電的な作用によって沈殿を抑制するようにされている。従ってセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子と第2の金属酸化物のコロイド粒子とを含有するゾルにおいて、ゾルのpHをセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の等電点付近まで変動させると、このセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子のゼータ電位が小さくなって粒子間の電氣的な反発が小さくなり、それによってセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の凝集が促進される。ここではゾルのpHが、第2の金属酸化物のコロイド粒子の等電点からは比較的離れているので、第2の金属酸化物のコロイド粒子は比較的大きいゼータ電位を有し、従って第2の金属酸化物のコロイド粒子の凝集は抑制されている。

【0055】

尚、コロイド粒子を凝集させるときに、凝集させようとするコロイド粒子の等電点を通過するようにゾルのpHを変動させると、ゾルのpHがこの等電点を通過するときこのコロイド粒子のゼータ電位がゼロになり、従ってこのコロイド粒子の凝集をより確実に行うことができる。

【0056】

ゾルのpHの調節は、任意の酸又はアルカリを添加することによって行うことができる。例えば、酸としては鉱酸、例えば硝酸、塩酸等を用いることができ、アルカリとしては、アンモニア水、水酸化ナトリウム等を用いることができる。また、ゾルのpHの調節は、単に複数種のゾルを混合することによって達成することもできる。

【0057】

このゾルのpHの調節は、pHメーターでゾルのpHを測定しながら、酸又はアルカリをゾルに添加して達成できる。またこれは、予めサンプリングしたゾルを用いてpH調節に必要な酸又はアルカリの量を測定し、それに基づいてゾル全体のために必要とされる酸又はアルカリの量を決定し、ゾル全体に添加することによっても達成できる。

【0058】

〔第2の金属酸化物のコロイド粒子の凝集〕

この本発明の方法では、次に、ゾルのpHを、セリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の等電点よりも第2の金属酸化物のコロイド粒子の等電点に近づけて、凝集したセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の周囲に、第2の金属酸化物のコロイド粒子を凝集させる。

【0059】

このように、凝集したセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子を含有するゾルのpHを、セリア又はジルコニアのような第2の金属酸化物のコロイド粒子の等電点付近まで変動させると、第2の金属酸化物のコロイド粒子のゼータ電位が小さくなって粒子間の電気的な反発が小さくなり、それによって第2の金属酸化物のコロイド粒子の凝集が促進される。ここではゾルのpHが、セリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の等電点からは比較的離れているので、セリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の凝集が抑制されて、セリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の周囲に第2の金属酸化物のコロイド粒子が堆積する。

【0060】

尚、ゾルのpHの調節については上記セリアージルコニア固溶体の凝集の場合と同様である。

【0061】

〔凝集物の乾燥及び焼成〕

上記のようにして得られる凝集体を乾燥及び焼成することによって、セリアージルコニア固溶体を比較的多く含む中心部と、第2の金属酸化物を比較的多く含む外皮部とを有し、且つ中心部と外皮部とがそれぞれ複数の一次粒子からなる金属酸化物粒子が得られる。

【0062】

ゾルからの分散媒の除去及び乾燥は、任意の方法及び任意の温度で行うことができる。これは例えば、ゾルを120℃のオーブンに入れて達成できる。このようにしてゾルから分散媒を除去及び乾燥して得られた原料を焼成して、金属酸化物粒子を得ることができる。この焼成は、金属酸化物合成において一般的に用いられる温度、例えば500～1100℃の温度で行うことができる。

【0063】

以下、本発明を実施例に基づき更に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例】

【0064】

以下の実験におけるゾルのpHの測定は、pHメーターを使用し、pHメーター電極を

ゾルに直接に浸漬して行った。

【0065】

〔実施例1〕

この実施例では、中心部がセリアージルコニア固溶体を比較的多く含み、且つ外皮部がセリア及び酸化イットリウム（イットリア）を比較的多く含む金属酸化物粒子を得て、これに白金を担持する。

【0066】

硝酸アンモニウムセリウムとオキシ硝酸ジルコニウム・二水和物を、セリア（ CeO_2 ）とジルコニア（ ZrO_2 ）との重量比が60：40になるようにして蒸留水に溶解し、0.5molの混合水溶液を得た。耐圧容器内において120℃で72時間にわたってこの混合溶液を熟成させ、セリアージルコニア固溶体のコロイド粒子を含有するゾルを得た。

【0067】

その後、このセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子（等電点pH8.2）を含有する酸性安定化ゾルと、アルカリ安定化セリアゾル（等電点pH4.0）と、アルカリ安定化イットリア（ Y_2O_3 ）ゾルとを混合して、セリアとセリアージルコニア固溶体とイットリアとの重量比が58：38：4になるようにした。攪拌を行いながら、この混合ゾルにアンモニア（ NH_3 ）水溶液を滴下してpHを10にし、セリアージルコニア固溶体を凝集させた。その後、攪拌を行いながら、この混合ゾルに硝酸（ HNO_3 ）水溶液を滴下してpHを3.0にし、セリア及びイットリアを凝集させた。この溶液を120℃で24時間にわたって乾燥し、得られた乾燥物を700℃で5時間にわたって焼成して、金属酸化物粒子を得た。

【0068】

このようにして得た金属酸化物粒子を、重量にして6倍の蒸留水に分散させ、白金が金属酸化物粒子に対して1.0重量%となるようにして、ジニトロジアンミン白金溶液を添加し、1時間にわたって攪拌した。更に120℃で水分を乾燥し、500℃で2時間にわたって焼成した。得られた触媒を1mm角のペレット状に成形して性能評価に用いた。

【0069】

〔実施例2〕

この実施例では、中心部がセリアージルコニア固溶体を比較的多く含み、且つ外皮部がジルコニア及びイットリアを比較的多く含む金属酸化物粒子を得て、これにロジウムを担持する。

【0070】

実施例と同様にしてセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子を含有するゾルを得た。

【0071】

その後、このセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子（等電点pH8.2）を含有する酸性安定化ゾルと、アルカリ安定化ジルコニアゾル（等電点pH3.5）と、アルカリ安定化イットリアゾルとを混合して、ジルコニアとセリアージルコニア固溶体とイットリアとの重量比が58：38：4になるようにした。攪拌を行いながら、この混合ゾルにアンモニア水溶液を滴下してpHを10にし、セリアージルコニア固溶体を凝集させた。その後、攪拌を行いながら、この混合ゾルに硝酸水溶液を滴下してpHを3.0にし、ジルコニア及びイットリアを凝集させた。この溶液を120℃で24時間にわたって乾燥し、得られた乾燥物を700℃で5時間にわたって焼成して、金属酸化物粒子を得た。

【0072】

このようにして得た金属酸化物粒子を、重量にして6倍の蒸留水に分散させ、ロジウムが金属酸化物粒子に対して0.5重量%となるようにして、硝酸ロジウム溶液を添加し、1時間にわたって攪拌した。更に120℃で水分を乾燥し、500℃で2時間にわたって焼成した。得られた触媒を1mm角のペレット状に成形して性能評価に用いた。

【0073】

〔比較例1〕

この実施例では、イットリアを添加したジルコニア粉末に白金を担持する。

【0074】

イットリアを添加したジルコニア粉末（イットリア含有率は3重量％）に、実施例1と同様にして白金を担持した。得られた触媒を1mm角のペレット状に成形して性能評価に用いた。

【0075】

〔比較例2〕

この実施例では、ジルコニア粉末にロジウムを担持する。

【0076】

ジルコニア粉末に、実施例2と同様にしてロジウムを担持した。得られた触媒を1mm角のペレット状に成形して性能評価に用いた。

【0077】

〔比較例3〕

この実施例では、セリア粉末に白金を担持する。

【0078】

セリア粉末に、実施例1と同様にして白金を担持した。得られた触媒を1mm角のペレット状に成形して性能評価に用いた。

【0079】

〔比較例4〕

この実施例では、セリア粉末にロジウムを担持する。

【0080】

セリア粉末に、実施例2と同様にしてロジウムを担持した。得られた触媒を1mm角のペレット状に成形して性能評価に用いた。

【0081】

〔比較例5〕

この実施例では、セリアージルコニアーイットリア固溶体からなる金属酸化物粒子を得て、これに白金を担持する。

【0082】

蒸留水に、硝酸アンモニウムセリウム、オキシ硝酸ジルコニウム二水和物、硝酸イットリウムを、セリアとジルコニアとイットリアとの重量比が58：38：4になるように加え、攪拌して溶解させた。攪拌を行いながら、この溶液にアンモニア水溶液を滴下してpHを9にし、沈殿を生じさせた。この溶液を、実施例1と同様に乾燥及び焼成して、金属酸化物粒子を得た。

【0083】

このようにして得た金属酸化物粒子に、実施例1と同様にして白金を担持させた。得られた触媒を1mm角のペレット状に成形して性能評価に用いた。

【0084】

〔比較例6〕

この実施例では、セリアージルコニアーイットリア固溶体からなる金属酸化物粒子を得て、これにロジウムを担持する。

【0085】

比較例5と同様にしてセリアージルコニアーイットリア固溶体からなる金属酸化物粒子を得た。この金属酸化物粒子に、実施例2と同様にしてロジウムを担持させた。得られた触媒を1mm角のペレット状に成形して性能評価に用いた。

【0086】

〔比較例7〕

この実施例では、中心部がジルコニアを比較的多く含み、且つ外皮部がセリア及びイットリアを比較的多く含む金属酸化物粒子を得て、これに白金を担持する。

【0087】

酸性安定化ジルコニアゾル（等電点pH8.5）と、アルカリ性安定化セリアゾル（等

電点pH3.5)と、アルカリ安定化イットリア(Y_2O_3)ゾルとを混合して、セリアとジルコニアとイットリアとの重量比が58:38:4になるようにした。攪拌を行いながら、この混合ゾルにアンモニア水溶液を滴下してpHを10にし、ジルコニアを凝集させた。その後、攪拌を行いながら、この混合ゾルに硝酸水溶液を滴下してpHを3.0にし、セリア及びイットリアを凝集させた。この溶液を実施例1と同様に乾燥及び焼成して、金属酸化物粒子を得た。

【0088】

このようにして得た金属酸化物粒子に、実施例1と同様にして白金を担持させた。得られた触媒を1mm角のペレット状に成形して性能評価に用いた。

【0089】

〔触媒性能評価〕

表1の組成のリッチガス及びリーンガスを1分毎に切り替えて、1,000℃で5時間にわたって耐久を行った。耐久を行った触媒に対し、表1の組成のリッチガス及びリーンガスを1Hzで切り替えながらこれらのガスを昇温させて、HC(炭化水素)の浄化率が50%になる温度(HC-T50)を調べた。またCO(2%)とO₂(1%)とを1分間隔で切り替えて、COを流通させているときのCO₂発生量からOSC能(酸素貯蔵能力)(O₂mmol/担体-g)を算出した。また比表面積(SSA)を、BET一点法を用いて測定した。また更に、これらの触媒の白金粒子径を、-80℃でのCOパルス吸着法で求めた。得られた結果を表2に示している。

【0090】

【表1】

表1：ガス組成

	N ₂ (%)	CO ₂ (%)	NO (ppm)	CO (%)	C ₃ H ₈ (ppmC)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)
リッチガス	バランス	10	2200	2.80	2500	0.27	0.77	10
リーンガス	バランス	10	2200	0.81	2500	0	1.7	10

【0091】

【表2】

表2：1000℃リッチ／リーン耐久後の触媒性能

	触媒担体	貴金属	HC-T50(°C)	OSC※1	SSA[m ² /g]	Pt粒子径[nm]
実施例1	外皮部(Ce, Y)O _x —中心部(Ce, Zr)O _x	Pt	238	0.42	28	7
実施例2	外皮部(Zr, Y)O _x —中心部(Ce, Zr)O ₂	Rh	256	0.38	27	—
比較例1	(Zr, Y)O _x	Pt	294	0.00	23	18
比較例2	ZrO ₂	Rh	276	0.00	28	—
比較例3	CeO ₂	Pt	302	0.02	12	23
比較例4	CeO ₂	Rh	354	0.05	9	—
比較例5	(Ce, Zr, Y)O _x	Pt	272	0.31	27	16
比較例6	(Ce, Zr, Y)O _x	Rh	351	0.29	27	—
比較例7	外皮部(Ce, Y)O _x —中心部ZrO ₂	Pt	251	0.30	26	12

※OSC単位：O₂-mmol/担体-g

【0092】

表2から明らかなように、実施例1及び2の触媒は、同じ貴金属を有する比較例1～7の触媒と比較して、HC-T50温度が低く、すなわち比較的低温でも高い活性を有する。これは下記のような本発明の利益に起因するものと考えられる：OSC能の測定結果で示されているように、本発明の実施例1及び2の触媒では、外皮部のセリアの存在に関わらず、セリア-ジルコニア固溶体による大きいOSC能を有する。比表面積の測定結果で示されているように、本発明の実施例1及び2の触媒では、セリア-ジルコニア固溶体又はジルコニアの担体（比較例1、2及び5～7）で示されるような大きい比表面積を維持している。Pt粒子径で示されているように、本発明の実施例1の触媒では、外皮部にセリアが主に存在することによって、セリア-ジルコニア固溶体（比較例5）でよりも良好に白金のシンタリングを防止している。また実施例2の触媒では、ジルコニアに担持されたロジウムによる良好な触媒性能を有し、従ってロジウムを担持しているセリア-ジルコニア固溶体（比較例6）でよりも低いHC-T50温度を有する。

【図面の簡単な説明】

【0093】

【図1】本発明の金属酸化物粒子の1つの態様を表す断面図である。

【図2】本発明の金属酸化物粒子の他の態様を表す断面図である。

【符号の説明】

【0094】

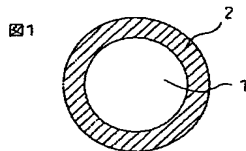
1…中心部

1a…中心部を構成する1次粒子

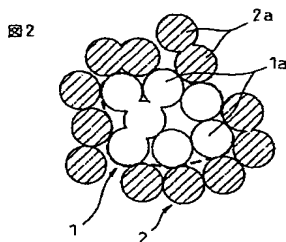
2…外皮部

2a…外皮部を構成する1次粒子

【図1】



【図2】



(72)発明者 三浦 真秀

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

Fターム(参考) 3G091 AB01 AB03 BA01 BA07 BA14 BA15 BA19 BA39 GA01 GA06
GB03W GB04W GB05W GB06W GB10W

4D048 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02 AB05 BA01Y BA02Y BA08X BA18X
BA18Y BA19X BA30X BA31Y BA32Y BA33X BA34Y BA41X BA42X BB01
BB02 BB16 EA04

4G048 AA03 AB02 AC08 AD03 AE07

4G069 AA01 AA03 AA08 BA05A BA05B BB06A BB06B BC08A BC32A BC33A
BC43A BC43B BC69A BC71A BC71B BC75A BC75B CA02 CA03 CA09
EA02Y EC28 FA01 FA02 FB09 FB14

4G169 AA01 AA03 AA08 BA05A BA05B BB06A BB06B BC08A BC32A BC33A
BC43A BC43B BC69A BC71A BC71B BC75A BC75B CA02 CA03 CA09
EA02Y EC28 FA01 FA02 FB09 FB14